

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D nde Internationale No
PCT/FR 00/02136

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C07C253/00 C07C255/12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 85 00166 A (UNION CARBIDE CORP) 17 janvier 1985 (1985-01-17) cité dans la demande page 1 -page 4	1
A	DATABASE CHEMABS 'en ligne! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; SAITO, MINORU ET AL: "Preparation of acetone cyanohydrin" retrieved from STN Database accession no. 128:140465 XP002138712 abrégé & JPN. KOKAI TOKKYO KOHO, 7 PP., -/-	1

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

18 septembre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

29/09/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Sánchez García, J.M.

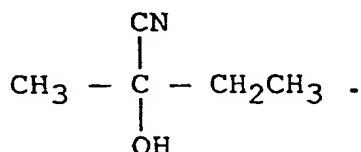
RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

1. demande internationale No
PCT/FR 00/02136

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>"HOUBEN-WEYL METHODEN DER ORGANISCHEN CHEMIE. BAND VIII" 1952, GEORGE THIEME VERLAG, STUTTGART.; DE XP002138711 page 274 -page 275</p>	1

PROCÉDÉ DE FABRICATION DE LA CYANHYDRINE DE LA MÉTHYL ÉTHYL
CÉTONE

La présente invention porte sur un procédé de
fabrication de la cyanhydrine de la méthyl éthyl cétone de
5 formule :



10

Cette cyanhydrine est un produit de départ pour la
fabrication d'amorceurs de polymérisation azoïques.

A la connaissance de la Société déposante, la
préparation de la cyanhydrine de la méthyl éthyl cétone est
15 très peu décrite de manière spécifique dans la littérature.
On peut simplement citer l'Exemple III de la demande
internationale WO 85/00166 qui décrit la préparation de
cette cyanhydrine par réaction de la méthyl éthyl cétone
avec le cyanure de sodium et l'acide chlorhydrique dans
20 l'eau. Les inconvénients de cette méthode sont la présence
d'eau et de sel en quantités stoechiométriques.

Conformément à la présente invention, il est
proposé un procédé pour obtenir la cyanhydrine en question,
avec une cinétique rapide, ce procédé étant caractérisé par
25 le fait que l'on fait réagir l'acide cyanhydrique et la
méthyl éthyl cétone en présence de diéthylamine comme
catalyseur.

Si l'on compare avec la même réaction conduite
avec emploi d'une solution de soude comme catalyseur, on
30 constate comme premier avantage une accélération de la
vitesse de réaction. Le second avantage que l'on peut
mentionner est que, compte tenu de la meilleure activité de
la diéthylamine par rapport à la soude, on peut en utiliser
moins, ce qui permet de limiter l'apport ultérieur d'acide
35 sulfurique nécessaire pour neutraliser le catalyseur avant
purification de la cyanhydrine (avec la soude, le risque de
cristallisation du sel Na_2SO_4 est réel et nécessite

éventuellement une filtration, ce qui n'est pas le cas avec une faible quantité d'amine). On peut également souligner qu'il n'est pas nécessaire de travailler en présence de traces d'eau apportées par la soude, ce qui évite d'éventuelles démixtions et limite la teneur en eau et en produits d'hydrolyse dans la cyanhydrine pure (acide formique).

Les réactifs sont généralement introduits initialement dans le réacteur et on vient y ajouter la diéthylamine sous agitation ; on peut également procéder en ajoutant un réactif dans l'autre en présence de diéthylamine. La réaction est équilibrée.

De préférence, on introduit la diéthylamine à raison de 10^{-3} à 5×10^{-3} mole, en particulier à raison de $1,5 \times 10^{-3}$ à 3×10^{-3} mole par mole du réactif en défaut (acide cyanhydrique ou méthyl éthyl cétone).

Conformément à d'autres caractéristiques de la présente invention, on conduit la réaction à la pression atmosphérique, à une température de -20 à 40°C , en particulier de -10 à 30°C , à un pH de 7 à 9, en particulier de 7,5 à 8,5, avec un rapport molaire HCN / méthyl éthyl cétone compris entre 0,90 et 1,10, en particulier entre 0,95 et 1,05, et pendant une durée de 1 à 4 heures, en particulier de 1 à 2 heures.

La purification de la cyanhydrine obtenue consiste à neutraliser la diéthylamine (par exemple, avec de l'acide sulfurique), à acidifier pour ne plus déplacer l'équilibre, et à éliminer l'HCN et la méthyl éthyl cétone (en excès ou n'ayant pas réagi) par distillation sous pression réduite, en respectant la température de décomposition de la cyanhydrine.

Les Exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

EXEMPLE 1 (comparatif) :Préparation de la cyanhydrine de la méthyl éthyl cétone
avec NaOH comme catalyseur

- 5 Dans un réacteur à double enveloppe de 500 cm³,
préalablement refroidi à environ 0°C, on introduit environ
5 moles d'HCN pur à plus de 99% (environ 200 ml), puis la
quantité équimolaire de méthyl éthyl cétone pure à plus de
99% (environ 400 ml) préalablement refroidie.
- 10 Le mélange est agité mécaniquement, maintenu à
environ 0°C, puis on ajoute environ 500 ppm (soit
1,2 x 10⁻² équivalent) de NaOH sous la forme d'une solution
aqueuse de soude à 300 g/l. On a dû utiliser jusqu'à 5 fois
15 plus de NaOH que prévu pour démarrer et suivre la réaction
du fait que la solution de soude n'est pas complètement
miscible dans le mélange de départ.

L'avancement de la réaction en fonction du temps
est suivi par des prises d'échantillons (environ 1 à 2 ml)
et dosage de l'HCN n'ayant pas réagi. A l'équilibre, la
20 conversion de l'HCN est de 94,5-95%.

En fin de réaction, la cyanhydrine brute est
stabilisée par ajout d'acide sulfurique pour neutraliser le
catalyseur basique et ramener le pH vers 2.

La cyanhydrine brute ainsi stabilisée est étêtée
25 et strippée à l'air pendant environ 30 minutes sur
évaporateur rotatif sous 150 mbar (l'HCN libre récupéré est
piégé dans la soude). La température est d'environ 40°C
pour limiter la décomposition thermique.

On obtient ainsi 880 g de cyanhydrine de la méthyl
30 éthyl cétone.

Les analyses et puretés obtenues sont rapportées
dans le Tableau 1.

EXEMPLE 2 (de l'invention) :

On reproduit le mode opératoire de l'Exemple 1, excepté que l'on utilise 160 ppm de diéthylamine pure (soit $2,2 \times 10^{-3}$ équivalent) à la place de la solution de soude.

5 On obtient ainsi 950 g de la cyanhydrine de la méthyl éthyl cétone.

Les analyses et puretés obtenues sont également indiquées dans le Tableau 1.

Tableau 1

10	Exemple	Pureté en cyanhydrine de la méthyl éthyl cétone (%) (1)	Eau (%) (2)	HCN libre (%) (3)	Méthyl éthyl cétone + impuretés (%) (4)	H ₂ SO ₄ (ppm) (5)
	1 (comparatif)	96,74	0,50	0,27	2,49	1750
15	2 (de l'invention)	98,18	0,21	0,49	1,12	850

(1) dosage HCN total (Deniges)

(2) Karl Fischer (eau provenant des réactifs HCN ou méthyl éthyl cétone et surtout de la soude à l'Exemple 1)

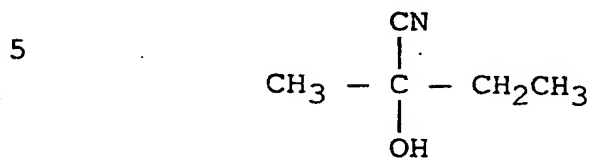
(3) dosage Charpentier-Volhard

(4) complément à 100%

(5) acidimétrie

REVENDICATIONS

1 - Procédé de fabrication de la cyanhydrine de la méthyl éthyl cétone de formule :



10 caractérisé par le fait que l'on fait réagir l'acide cyanhydrique et la méthyl éthyl cétone en présence de diéthylamine comme catalyseur.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on introduit la diéthylamine à raison de 1×10^{-3} à 5×10^{-3} mole par mole du réactif en défaut.

15 3 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que l'on introduit la diéthylamine à raison de $1,5 \times 10^{-3}$ à 3×10^{-3} mole par mole du réactif en défaut.

4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction à la pression atmosphérique.

5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction à une température de -20 à 40°C .

25 6 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction à une température de -10 à 30°C .

7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction à un pH de 7 à 9.

30 8 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction à un pH de 7,5 à 8,5.

9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction avec un rapport molaire HCN / méthyl éthyl cétone compris entre 0,90 et 1,10, en particulier compris entre 0,95 et 1,05.

10 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction pendant une durée de 1 à 4 heures, en particulier de 1 à 2 heures.